

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-029579

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

C07F 7/08

C07F 7/12

C08G 77/12

(21)Application number : 09-179911

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 04.07.1997

(72)Inventor : INOUE KOJI
IWATA KENJI
ISHIKAWA JUNICHI
ITO MASAYOSHI

(54) ORGANOSILICON COMPOUND AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound, having a $C\equiv C$ and Si-H bond in the molecule and capable of providing a light material highly resistant to heat and combustion.

SOLUTION: This compound is an organosilicon compound shown by formula I (Ar1 is an o-, m- or p-phenylene; Ar2 is phenyl; R is H, a 1-20C alkyl, 2-20C alkenyl or the like), e.g. a compound shown by formula II.

The compound shown by formula I can be obtained by, e.g. reacting an organomagnesium reagent shown by formula III (X is Cl, Br or I) with a dichlorosilane shown by formula IV in the presence of a solvent having no active hydrogen, e.g. an ether-based solvent. The compound can provide a heat- and combustion-resistant material or electroconductive material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29579

(43) 公開日 平成11年(1999) 2 月 2 日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I	
C 0 7 F 7/08		C 0 7 F 7/08	C
			F
	7/12	7/12	R
C 0 8 G 77/12		C 0 8 G 77/12	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-179911

(22) 出願日 平成9年(1997) 7 月 4 日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 井上 浩二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 岩田 健二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 石川 淳一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

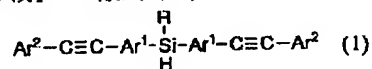
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機ケイ素化合物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 分子内に C ≡ C 結合と Si - H 結合を有する、高度に耐熱性および耐燃焼性に優れた軽量材料を提供する。

【解決手段】 一般式 (1)



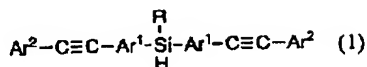
(式中、Ar¹はフェニレン基、Ar²はフェニル基であり、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基、二置換アミノ基またはシリル基などの置換基を含んでいてもよい。Rは水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基または芳香族基である。) で表される、分子内に C ≡ C 結合と Si - H 結合を有する有機ケイ素化合物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)(化1)

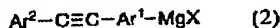
【化1】



(式中、 Ar^1 はo体、m体またはp体のいずれかであるフェニレン基、 Ar^2 はフェニル基であり、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20アルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基またはケイ素数1~10のシリル基などの置換基を含んでいてもよい。Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基または炭素数6~20の芳香族基であり、Rの炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基と置換していてもよい。)で表される、分子内に $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合と $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する有機ケイ素化合物。

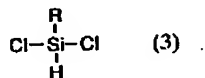
【請求項2】 一般式(2)(化2)

【化2】



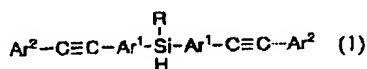
(式中、 Ar^1 はo体、m体またはp体のいずれかであるフェニレン基、 Ar^2 はフェニル基であり、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20アルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基またはケイ素数1~10のシリル基などの置換基を含んでいてもよい。XはCl、BrまたはIのいずれかの元素である。)で表される有機マグネシウム試薬と一般式(3)(化3)

【化3】



(式中、Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基または炭素数6~20の芳香族基であり、Rの炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基と置換していてもよい。)で表されるジクロロシラン類とを活性水素を有しない溶媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式(1)(化4)

【化4】

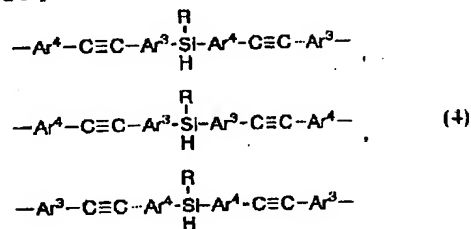


2

(式中、 Ar^1 はo体、m体またはp体のいずれかであるフェニレン基、 Ar^2 はフェニル基であり、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20アルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基またはケイ素数1~10のシリル基などの置換基を含んでいてもよい。Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基または炭素数6~20の芳香族基であり、Rの炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基と置換していてもよい。)で表される、分子内に $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合と $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する有機ケイ素化合物の製造方法。

【請求項3】 一般式(4)(化5)

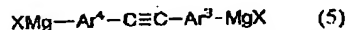
【化5】



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 はo体、m体またはp体のいずれかであるフェニレン基であり、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20アルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基またはケイ素数1~10のシリル基などの置換基を含んでいてもよい。Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基または炭素数6~20の芳香族基であり、Rの炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基と置換していてもよい。)で表される、分子内に $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合と $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する有機ケイ素高分子化合物。

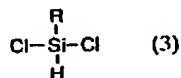
【請求項4】 一般式(5)(化6)

【化6】

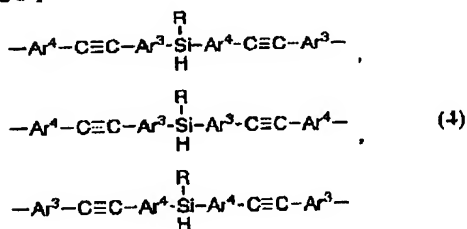


(式中、 Ar^3 、 Ar^4 はo体、m体またはp体のいずれかであるフェニレン基であり、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20アルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基またはケイ素数1~10のシリル基などの置換基を含んでいてもよい。)

い。XはC1、BrまたはIのいずれかの元素である。)で表される有機マグネシウム試薬と一般式(3)(化7)



(式中、Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基または炭素数6~20の芳香族基であり、Rの炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基と置換していてもよい。)で表されるシクロロシラン類とを活性水素を有しない溶媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式(4)(化8)



(式中、Ar³、Ar⁴はo体、m体またはp体のいずれかであるフェニレン基であり、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20アルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基またはケイ素数1~10のシリル基などの置換基を含んでいてもよい。Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基または炭素数6~20の芳香族基であり、Rの炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基と置換していてもよい。)で表される、分子内にC≡C結合とSi-H結合を有する有機ケイ素高分子化合物の製造方法。

【請求項5】 活性水素を有しない溶媒がエーテル系溶媒である請求項2または4記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性および耐燃焼性材料として、また導電性材料として有用な、新規な有機ケイ素化合物または有機ケイ素高分子化合物とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、耐熱性のポリマーに関する研究は盛んでポリイミドに代表されるような種々の炭素系ポリ

10

20

30

40

50

マー、あるいはシリコン、ポリカルボシランなどのケイ素系ポリマーが研究されてきた。Si-OやSi-Cのように結合エネルギーが大きい、Si-ClやSi-Hのように反応性にすぐれた結合が多く分子設計が容易である、というようなケイ素の特性があるにもかかわらず、シリコンを除くと耐熱性の含ケイ素ポリマーに関する研究例は少ない。本発明者らは、主鎖にC≡C結合およびSi-H結合をもつポリマーが、C≡C結合とSi-H結合の間に架橋反応が進行するなどにより、高い耐熱性や耐燃焼性を発現することをすでに見出している(特開平5-345825、特開平7-102069)。最近シリレン基とエチニレン基を有する化合物が熱硬化により高い耐熱性を示すことが報告された(Daniel Bucca and Teddy M. Keller, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol.35, 1033-1038(1997))。しかしこの化合物の製造方法では溶媒にアミンを使用しているため、生成物とアミンの分離が困難であり、Si-H結合を有する化合物の製造が困難であるという問題があった。

【0003】

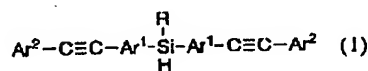
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、ケイ素のもつ特性を活かし、新規な化合物およびその製造法の開発に鋭意努力し、分子内にC≡C結合とSi-H結合を有する、高度に耐熱性および耐燃焼性に優れた軽量材料を開発に至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)(化9)

【0005】

【化9】

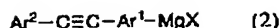


(式中、Ar¹はo体、m体またはp体のいずれかであるフェニレン基、Ar²はフェニル基であり、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20アルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基またはケイ素数1~10のシリル基などの置換基を含んでいてもよい。Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基または炭素数6~20の芳香族基であり、Rの炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基と置換していてもよい。)で表される、分子内にC≡C結合とSi-H結合を有する有機ケイ素化合物を提供するものである。

【0006】また本発明は一般式(2)(化10)

【0007】

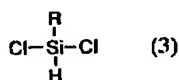
【化10】



(式中、 Ar^1 はo体、m体またはp体のいずれかであるフェニレン基、 Ar^1 はフェニル基であり、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20アルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基またはケイ素数1~10のシリル基などの置換基を含んでいてもよい。XはCl、BrまたはIのいずれかの元素である。)で表される有機マグネシウム試薬と一般式(3)(化11)

【0008】

【化11】

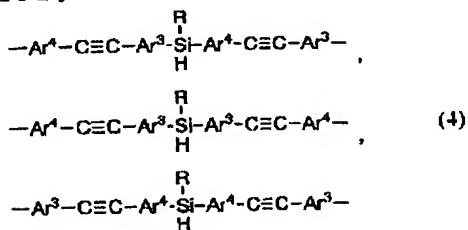


(式中、Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基または炭素数6~20の芳香族基であり、Rの炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基と置換していてもよい。)で表されるジクロロシラン類を活性水素を有しない溶媒の存在下に反応させることを特徴とする、上記一般式(1)で表される、分子内に $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合と $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する有機ケイ素化合物の製造方法である。

【0009】また本発明は一般式(4)(化12)

【0010】

【化12】



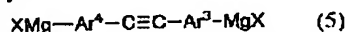
(式中、 Ar^1 、 Ar^2 はo体、m体またはp体のいずれかであるフェニレン基であり、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20アルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基またはケイ

*素数1~10のシリル基などの置換基を含んでいてもよい。Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基または炭素数6~20の芳香族基であり、Rの炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基と置換していてもよい。)で表される、分子内に $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合と $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する有機ケイ素高分子化合物を提供するものである。

10 【0011】また本発明は一般式(5)(化13)

【0012】

【化13】

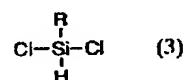


(式中、 Ar^1 、 Ar^2 はo体、m体またはp体のいずれかであるフェニレン基であり、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20アルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基またはケイ素数1~10のシリル基などの置換基を含んでいてもよい。XはCl、BrまたはIのいずれかの元素である。)で表される有機マグネシウム試薬と一般式(3)

(化14)

【0013】

【化14】



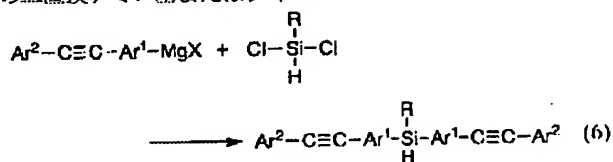
(式中、Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基または炭素数6~20の芳香族基であり、Rの炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基と置換していてもよい。)で表されるジクロロシラン類とを活性水素を有しない溶媒の存在下に反応させることを特徴とする、上記一般式(4)で表される、分子内に $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合と $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する有機ケイ素高分子化合物の製造方法である。

【0014】

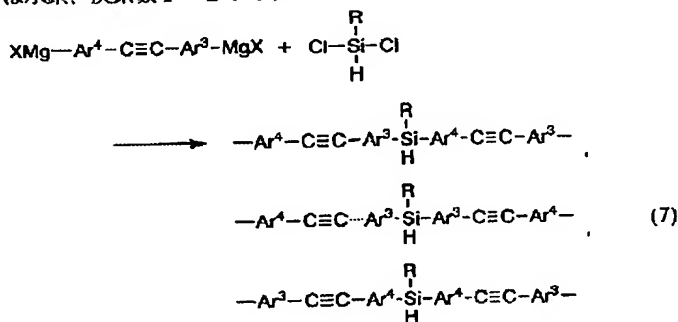
30 【発明の実施の形態】本発明の製造方法の特徴は、要約すると、反応式(6)(化15)

【0015】

【化15】



(式中、 Ar^1 はo体、m体またはp体のいずれかであるフェニレン基、 Ar^2 はフェニル基であり、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20アルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基またはケイ素数1~10のシリル基などの置換基を含んでいてもよい。Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基であり、Rの炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基と置換していてもよい。) または反応式(7)(化16)

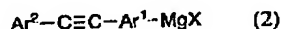


(式中、 Ar^1 、 Ar^2 はo体、m体またはp体のいずれかであるフェニレン基であり、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20アルコキシ基、炭素数6~20のフェノキシ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20の芳香族基、炭素数2~20の二置換アミノ基またはケイ素数1~10のシリル基などの置換基を含んでいてもよい。Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基または炭素数6~20の芳香族基であり、Rの炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基と置換していてもよい。) で表されるように、グリニャール試薬の一種である有機マグネシウム試薬とシクロロシラン類を反応させることによって有機ケイ素化合物または有機ケイ素高分子化合物が製造できることにある。

【0017】本発明に用いられる有機マグネシウム試薬はその組成が一般式(2)(化17)

【0018】

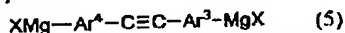
【化17】



または一般式(5)(化18)

【0019】

【化18】



で表される、いわゆるグリニャール試薬の一種である。フェニレン基またはフェニル基の水素はその一部または全てが、F、Cl、BrまたはIなどのハロゲンや、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基などが例として挙げられるアルキル基や、メトキ

シ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基または炭素数6~20の芳香族基であり、Rの炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基と置換していてもよい。) または反応式(7)(化16)

【0016】

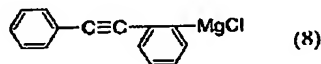
【化16】

シ基、エトキシ基、プロポキシ基などが例として挙げられるアルコキシ基や、フェノキシ基($-\text{OC}_6\text{H}_5$)基、3,5-ジメチルフェノキシ基($-\text{OC}_6\text{H}_3(\text{Me})_2$)基などが例として挙げられるフェノキシ基や、ビニル基、アリル基、シクロヘキセニル基などが例として挙げられるアルケニル基や、エチニル基、プロパルギル基、フェニルエチニル基などが例として挙げられるアルキニル基や、フェニル基、トルイル基、メシチル基などが例として挙げられる芳香族基や、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基などが例として挙げられる二置換アミノ基や、シリル基($-\text{SiH}_3$)基、ジメチルシリル基($-\text{SiMe}_2\text{H}$)基、トリメチルシリル基、テトラメチルジシリル基($-\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H}$)基などが例として挙げられるシリル基などの、グリニャール試薬との反応に不活性な置換基で置換していてもよい。また置換基の炭素に結合している水素はその一部または全部がハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、二置換アミノ基またはシリル基などの、グリニャール試薬と反応に不活性な置換基と置換していてもよい。XはCl、BrまたはIのいずれかの元素である。XがFであるグリニャール試薬は製造が難しく産業上有用ではない。

【0020】本発明に用いられる有機マグネシウム試薬の例を挙げれば、構造式(8)(化19)

【0021】

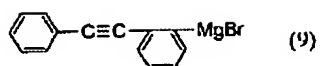
【化19】



、構造式(9)(化20)

【0022】

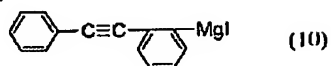
〔化20〕



、構造式(10) (化21)

〔0023〕

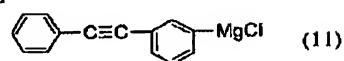
〔化21〕



、構造式(11) (化22)

〔0024〕

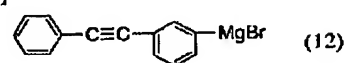
〔化22〕



、構造式(12) (化23)

〔0025〕

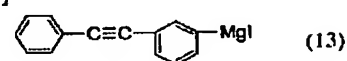
〔化23〕



、構造式(13) (化24)

〔0026〕

〔化24〕



、構造式(14) (化25)

〔0027〕

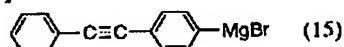
〔化25〕



、構造式(15) (化26)

〔0028〕

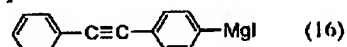
〔化26〕



、構造式(16) (化27)

〔0029〕

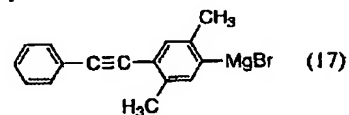
〔化27〕



、構造式(17) (化28)

〔0030〕

〔化28〕



(6)

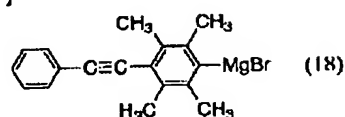
特開平11-29579

10

、構造式(18) (化29)

〔0031〕

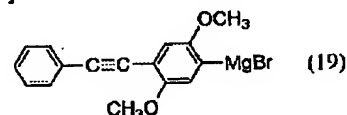
〔化29〕



、構造式(19) (化30)

〔0032〕

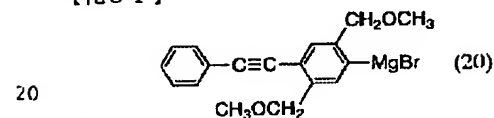
10 〔化30〕



、構造式(20) (化31)

〔0033〕

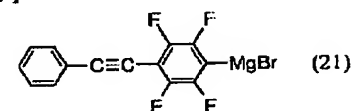
〔化31〕



、構造式(21) (化32)

〔0034〕

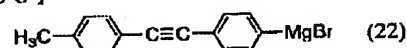
〔化32〕



、構造式(22) (化33)

30 〔0035〕

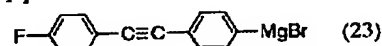
〔化33〕



、構造式(23) (化34)

〔0036〕

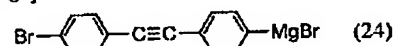
〔化34〕



、構造式(24) (化35)

40 〔0037〕

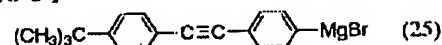
〔化35〕



、構造式(25) (化36)

〔0038〕

〔化36〕

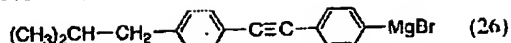


、構造式(26) (化37)

50 〔0039〕

11

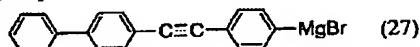
【化37】



、構造式(27)(化38)

【0040】

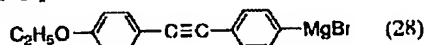
【化38】



、構造式(28)(化39)

【0041】

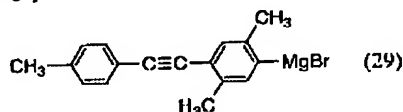
【化39】



、構造式(29)(化40)

【0042】

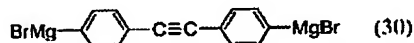
【化40】



、構造式(30)(化41)

【0043】

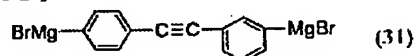
【化41】



、構造式(31)(化42)

【0044】

【化42】



、または構造式(32)(化43)

【0045】

【化43】

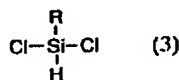


などで表される有機マグネシウム試薬が挙げられる。

【0046】本発明に用いられるジクロロシラン類は一般式(3)(化44)

【0047】

【化44】



で表されるが、ここでRは水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基または芳香族基である。Rが水素以外である場合、Rは炭素と結合した水素を有しているが、この炭素と結合した水素の一部または全部は、F、Cl、BrまたはIなどのハロゲンや、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが例として挙げられるアル

12

コキシ基や、フェノキシ(-OC₆H₅)基、3,5-ジメチルフェノキシ(-OC₆H₃(Me)₂)基などが例として挙げられるフェノキシ基や、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基などが例として挙げられる二置換アミノ基や、シリル(-SiH₃)基、ジメチルシリル(-SiMe₂H)基、トリメチルシリル基、テトラメチルジシリル(-Si₂Me₄H)基などが例として挙げられるシリル基などの、有機マグネシウム試薬との反応に不活性な置換基で置換していてもよい。

10

【0048】ジクロロシラン類の代わりに、対応するジフルオロシラン類やジブromoシラン類やジヨードシラン類を用いることもできるが、経済性の点からジクロロシラン類を用いることが好ましい。

【0049】本発明に用いられるジクロロシラン類を挙げて説明すれば、Rが水素のジクロロシラン類としてはジクロロシラン(SiCl₂H₂)が挙げられる。またRがアルキル基であるジクロロシラン類の例としてはジクロロメチルシラン(MeSiCl₂H)、ジクロロエチルシラン(EtSiCl₂H)、ジクロロシクロペンチルシラン(c-C₅H₉SiCl₂H)、ジクロロシクロヘキシルシラン(c-C₆H₁₁SiCl₂H)、ジクロロヘキシルシラン(n-C₆H₁₃SiCl₂H)、ジクロロドデシルシラン(n-C₁₂H₂₅SiCl₂H)、ジクロロ(クロロメチル)シラン(CClH₂SiCl₂H)、ジクロロ(ジクロロメチル)シラン(CCl₂H₂SiCl₂H)、ジクロロ(トリクロロメチル)シラン(CCl₃SiCl₂H)、ジクロロ(トリフルオロメチル)シラン(CF₃SiCl₂H)、ジクロロ(3,3,3-トリフルオロプロピル)シラン(CF₃(CH₂)₃SiCl₂H)、ジクロロメトキシメチルシラン(CH₃OCH₂SiCl₂H)、ジクロロ(3-メトキシプロピル)シラン(CH₃O(CH₂)₃SiCl₂H)、ジクロロ(3-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル)シラン(Et₂N(CH₂)₃SiCl₂H)などが挙げられる。

20

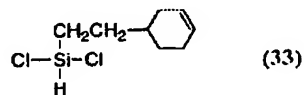
30

40

【0050】またRがアルケニル基であるジクロロシラン類の例としてはジクロロビニルシラン(CH₂=CHSiCl₂H)、アリルジクロロシラン(CH₂=CHCH₂SiCl₂H)、ジクロロ(2-(3-シクロヘキセニル)エチル)シラン(構造式(33))(化45)

【0051】

【化45】



などが、挙げられる。

【0052】またRがアルキニル基であるジクロロシラン類の例としてはジクロロエチニルシラン(CH≡CSiCl₂H)、ジクロロプロパルギルシラン(CH≡C

50

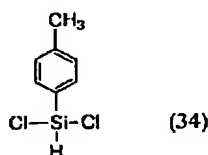
13

$\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ 、ジクロロ（フェニルエチニル）シラン（ $\text{PhC}\equiv\text{CSiCl}_2\text{H}$ ）などが挙げられる。

【0053】またRが芳香族基であるジクロロシラン類の例としてはジクロロフェニルシラン（ PhSiCl_2H ）、ジクロロ-p-トルイルシラン（構造式（34））（化46）

【0054】

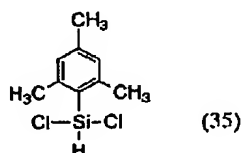
【化46】



、ジクロロメシチルシラン（構造式（35））（化47）

【0055】

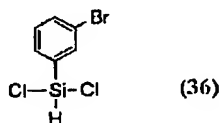
【化47】



、ジクロロベンジルシラン（ $\text{PhCH}_2\text{SiCl}_2\text{H}$ ）、ジクロロ（2-フェニルエチル）シラン（ $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2\text{H}$ ）、ジクロロ（3-フェニルプロピル）シラン（ $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_2\text{H}$ ）、ジクロロ（p-ビニル）フェニルシラン、ジクロロ（p-シリル）フェニルシラン、ジクロロ（m-プロモ）フェニルシラン（構造式（36））（化48）

【0056】

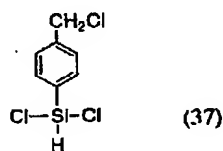
【化48】



、ジクロロ（p-クロロメチル）フェニルシラン（構造式（37））（化49）

【0057】

【化49】

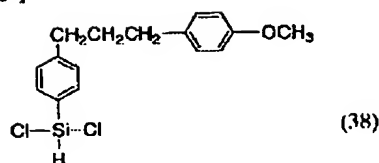


、ジクロロ（3-（4-メトキシフェニル）プロピル）シラン（構造式（38））（化50）

【0058】

14

【化50】

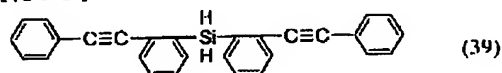


などが挙げられる。

【0059】本発明により製造される有機ケイ素化合物は、上に挙げたような有機マグネシウム試薬とジクロロシラン類からその有機ケイ素化合物の構造に対応する各々の試薬を選び、反応させることにより製造することができる。以下に例を挙げて説明するが、本発明により得られる化合物はもとより以下の例に限定されるものではない。例えば、構造式（39）（化51）

【0060】

【化51】

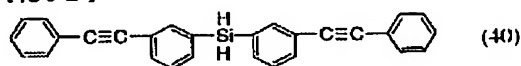


20

、構造式（40）（化52）

【0061】

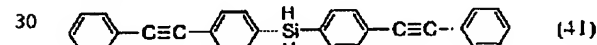
【化52】



、構造式（41）（化53）

【0062】

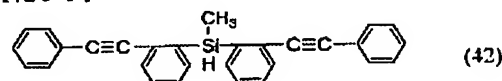
【化53】



、構造式（42）（化54）

【0063】

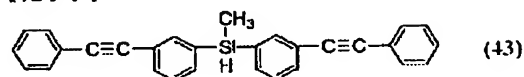
【化54】



、構造式（43）（化55）

【0064】

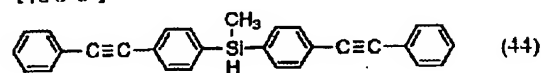
40 【化55】



、構造式（44）（化56）

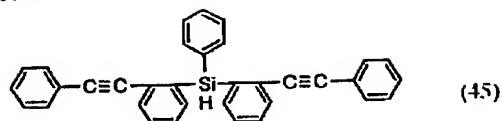
【0065】

【化56】

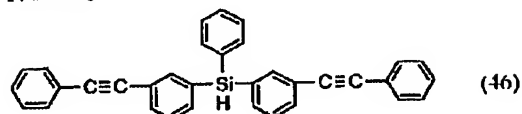


50 構造式（45）（化57）

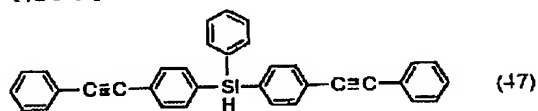
[0066]
[化57]



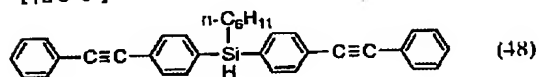
、構造式(46)(化58)
[0067]
[化58]



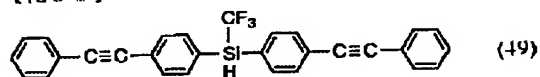
、構造式(47)(化59)
[0068]
[化59]



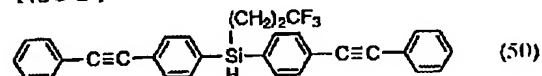
、構造式(48)(化60)
[0069]
[化60]



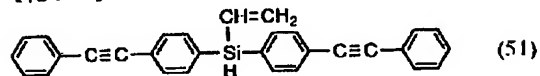
、構造式(49)(化61)
[0070]
[化61]



、構造式(50)(化62)
[0071]
[化62]

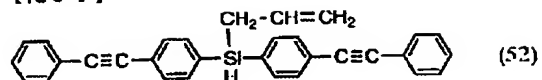


、構造式(51)(化63)
[0072]
[化63]

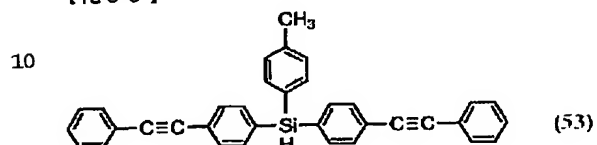


、構造式(52)(化64)

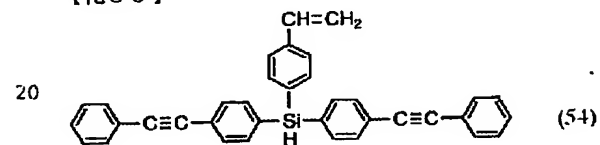
[0073]
[化64]



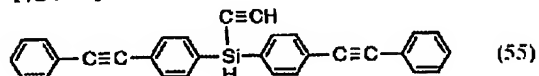
、構造式(53)(化65)
[0074]
[化65]



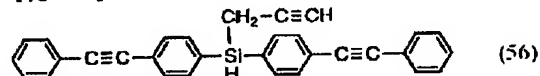
、構造式(54)(化66)
[0075]
[化66]



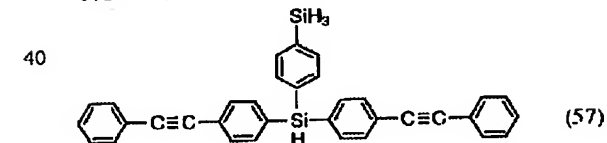
、構造式(55)(化67)
[0076]
[化67]



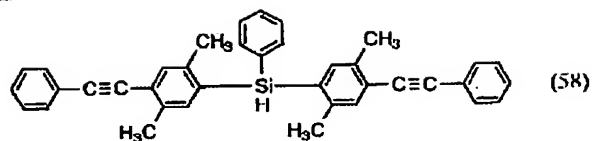
30、構造式(56)(化68)
[0077]
[化68]



、構造式(57)(化69)
[0078]
[化69]



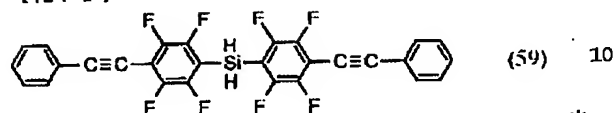
、構造式(58)(化70)
[0079]
[化70]



、構造式(59)(化71)

【0080】

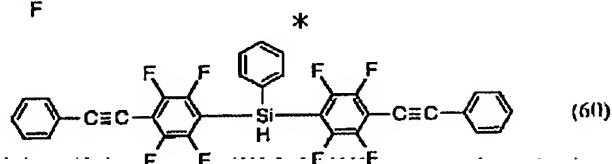
【化71】



*、構造式(60)(化72)

【0081】

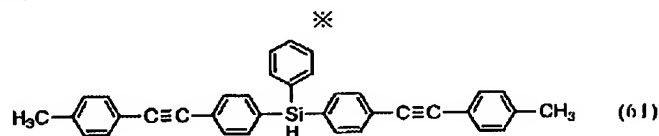
【化72】



、構造式(61)(化73)

【0082】

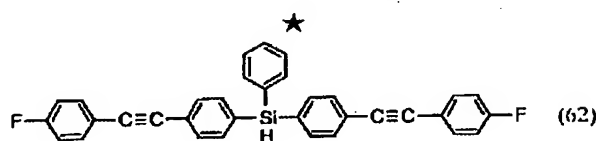
※【化73】



、構造式(62)(化74)

【0083】

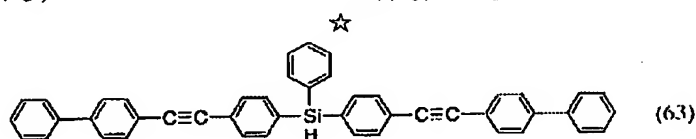
★【化74】



、構造式(63)(化75)

【0084】

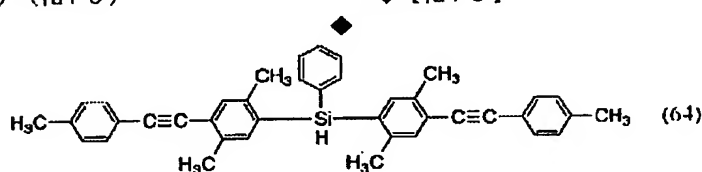
30☆【化75】



、または構造式(64)(化76)

【0085】

◆【化76】



などが挙げられる。

【0086】本発明により製造される有機ケイ素高分子化合物とは、繰返し単位中に少なくとも1個のSi-H結合と、少なくとも1個のC≡C結合を有するものであって、この繰返し部分が少なくとも全高分子の1/3以上を占める。本発明により製造される有機ケイ素高分子化合物は、上に挙げたような有機マグネシウム試薬とジクロロシラン類からその有機ケイ素高分子化合物の

構造に対応する各々の試薬を選び、反応させることにより製造することができる。以下に例を挙げて説明するが、本発明により得られる化合物はもとより以下の例に限定されるものではない。例えば、構造式(65)(化77)

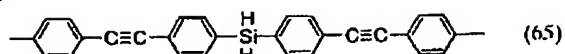
【0087】

【化77】

(11)

19

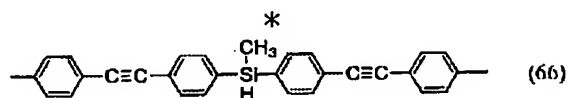
20



(65)

、構造式 (66) (化78)
【0088】

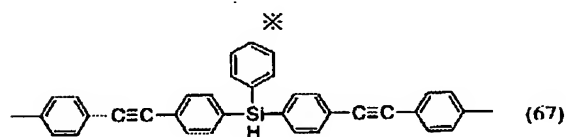
*【化78】



(66)

、構造式 (67) (化79)
【0089】

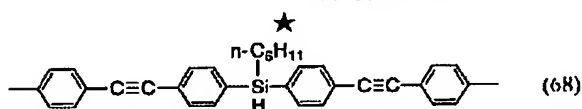
※【化79】



(67)

、構造式 (68) (化80)
【0090】

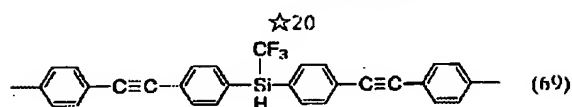
★【化80】



(68)

、構造式 (69) (化81)
【0091】

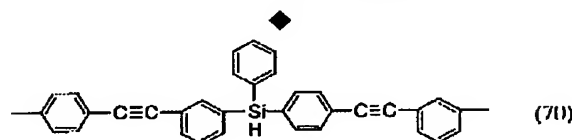
☆【化81】



(69)

、構造式 (70) (化82)
【0092】

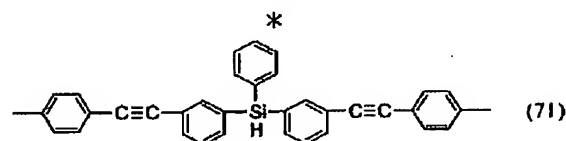
◆【化82】



(70)

、構造式 (71) (化83)
【0093】

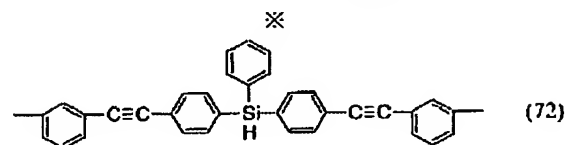
30*【化83】



(71)

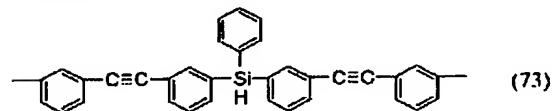
、構造式 (72) (化84)
【0094】

※【化84】



(72)

、または構造式 (73) (化85)
【0095】
【化85】



(73)

などが挙げられる。

【0096】本発明における有機ケイ素化合物または有機ケイ素高分子化合物の製造方法をさらに具体的に詳しく説明する。反応装置は、例えば原料の貯蔵容器、原料の流量を制御しつつ反応容器に供給する部分、溶媒を反応容器に供給する部分、反応容器、反応容器の内圧を一定の圧力に保つ装置、反応容器内から蒸発した溶媒を冷却し反応容器内へ還流させる装置、反応容器内部の攪拌装置、反応容器の温度を測定し制御する装置などからな

る。

【0097】操作は、上述の反応容器内に乾燥した溶媒と、原料である有機マグネシウム試薬がジクロロシラン類の何れか一方を滴下し、反応容器内の温度を反応温度に制御し、反応容器内部を十分に攪拌しつつ、もう一方の原料を反応温度が上昇し過ぎない様に流量を制御しつつ導入する。もしくは、上述の反応容器内に乾燥した溶媒を滴下し、反応容器内の温度を反応温度に制御し、反応容器内部を十分に攪拌しつつ、原料である有機マグネシウム試薬およびジクロロシラン類の各々を、反応温度が上昇し過ぎない様に流量を制御しつつ反応容器内に導入する。原料にジクロロシラン (SiCl_2H_2) を用いる場合には、ジクロロシランは常温常圧では気体なので、反応容器内への導入方法は導入管の開口部を溶媒の液面下に設置し、導入されたジクロロシランが溶媒に十分に接触しうるようにすることが操作上必須ではないが好ましい。両原料の混合が終了したら、反応容器の温度を、後反応温度に制御しつつさらに攪拌を続ける。所定の反応時間後、反応液に所定の後処理を施した後、反応生成物と副成物、溶媒等とを分離、精製する。

【0098】原料として用いる有機マグネシウム試薬はいわゆるグリニャール試薬として一般に広く知られており、その合成方法も通常のグリニャール反応に用いる場合と同様であり、特に限定するものではない。有機マグネシウム試薬の原料となるハロゲン化合物は、例えばアセチレン化合物とジハロゲン化合物とをパラジウム触媒の存在下で反応させることにより得られるが (D. L. Trumbo and C. S. Marvel, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol.24, 2311-2326(1986))、これらの製造法に特に限定するものではない。

【0099】一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を製造する場合の、原料として用いる有機マグネシウム試薬とジクロロシラン類の比率は、有機マグネシウム試薬1molに対してジクロロシラン類0.1~3mol、より好ましくは0.3~1.0molが適当である。

【0100】一般式(4)で表される有機ケイ素高分子化合物を製造する場合の、原料として用いる有機マグネシウム試薬とジクロロシラン類の比率は、有機マグネシウム試薬1molに対してジクロロシラン類0.1~3mol、より好ましくは0.5~1.5molが適当である。

【0101】溶媒としては、THF、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロピラン、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテルなどのエーテル系溶媒や、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンなどの飽和炭化水素系溶媒や、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素系溶媒など、有機マグネシウム試薬と反応しうる活性水素を有しない溶媒が有効に用いられる。なかでも反応の操作の

容易さや反応の活性の高さなどからエーテル系溶媒がより好ましい。また溶媒中の水分は反応を阻害するので、反応に用いる溶媒は予め脱水し、蒸留したものを用いることが好ましい。脱水方法は特に限定するものではないが、例えば金属水素化物などの乾燥剤を用いるなどの常用手段により脱水乾燥される。

【0102】溶媒の量は原料のジクロロシラン類1gに対して1~500ml、より好ましくは5~200mlが適当である。反応温度は、原料の反応容器への導入時には-80~120℃、より好ましくは-30~40℃が適当である。後反応時には-80~120℃、より好ましくは0~100℃が適当である。反応圧力は、減圧、常圧、加圧いずれでも良いが、常圧が好ましい。反応時間は仕込んだ原料や溶媒の量、後反応温度などにより異なるが、0.5~100時間が適当である。

【0103】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。TGA分析は島津製作所製TGA-50を用いて、アルゴン気流下10℃/分で昇温しながら行った。

20 実施例1

構造式(41)で表される有機ケイ素化合物の製造例まず有機マグネシウム試薬の合成について述べる。勿論本発明において用いられる有機マグネシウム試薬の合成方法は以下の方法に限定されるものではない。200mlの四口フラスコにフレーク状のマグネシウム金属1.22g(50.2mmol)を入れ、乾燥窒素でフラスコ内を置換した。水素化リチウムアルミニウムで乾燥し単蒸留したTHFの10mlを同フラスコ内に仕込み、沃素の薄片を一つ加えて攪拌しマグネシウムを活性化した。これに4-プロモトラン10.28g(40.0mmol)のTHF(100ml)溶液を室温でゆっくり(約1時間)滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で2時間反応させて構造式(15)で表される有機マグネシウム試薬を得た。

【0104】次に有機ケイ素化合物の合成について述べる。反応は上述の有機マグネシウム試薬の合成に引き続き行った。上述の有機マグネシウム試薬の入ったフラスコに、室温で攪拌しながら、ジクロロシラン2.02g(20.0mmol)を20分間かけてバブリングした。さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させた後、フラスコを室温に戻した。別の500mlフラスコに0.5規定の塩酸水溶液300mlを満し氷冷した。反応液を氷水500ml中に注ぎ攪拌した。油相を分液ロートを用いて分取し、硫酸ナトリウムを加えて一晚放置し乾燥させた。ガラスフィルターで溶液を濾過し乾燥剤を除いた。溶液からエバポレーターを用いて溶媒を留去すると黄色の粉末を得た。エタノールで再結晶することにより薄黄色の粉末4.31g(収率56%)を得た。以下に製造された有機ケイ素化合物の分析値を記す。

23

(1)元素分析 (C_8H_6Si) C:86.51% (理論値87.46%)、H:5.20% (理論値5.24%)。

(2) 1H -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ 7.28-7.52(m, 18H, ベンゼン環の水素)、4.57(s, 2H, Si-H)。

(3) ^{13}C -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ 139.0, 132.1, 130.5, 122.9, 89.6, 85.2。

139.0, 132.1, 130.5, 122.9ppmはベンゼン環の炭素、89.6, 85.2ppmはエチニレン基の炭素である。

(4) ^{29}Si -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ -84.0。

TGA分析では1000°Cでの重量残が80%であった。

[0105] 実施例2

構造式(40)で表される有機ケイ素化合物の製造例
4-プロモトルエンのかわりに3-プロモトルエン10.2g(40.0mmol)を用いた以外は、実施例1と同様に反応を行った。薄黄色の粉末3.92g(収率51%)を得た。以下に製造された有機ケイ素化合物の分析値を記す。

(1)元素分析 (C_8H_6Si) C:86.40% (理論値87.46%)、H:5.22% (理論値5.24%)。

(2) 1H -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ 7.20-7.61(m, 18H, ベンゼン環の水素)、4.55(s, 2H, Si-H)。

(3) ^{13}C -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ 132.3, 130.5, 129.4, 128.8, 122.9, 90.4, 85.7。

132.3, 130.5, 129.4, 128.8, 122.9ppmはベンゼン環の炭素、90.4, 85.7ppmはエチニレン基の炭素である。

(4) ^{29}Si -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ -84.3。

TGA分析では1000°Cでの重量残が86%であった。

[0106] 実施例3

構造式(44)で表される有機ケイ素化合物の製造例
有機マグネシウム試薬の合成までは実施例1と同様にを行った。この有機マグネシウム試薬の入ったフラスコに、室温で攪拌しながら、ジクロロメチルシラン2.30g(20.0mmol)のTHF(20ml)溶液を20分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で1時間反応させた後、フラスコを室温に戻した。別の500mlフラスコに0.5規定の塩酸水溶液300mlを滴下し氷冷した。反応液を氷水500ml中に注ぎ攪拌した。油相を分液ロートを用いて分取し、硫酸ナトリウムを加えて一晩放置し乾燥させた。ガラスフィルターで溶液を濾過し乾燥剤を除いた。溶液からエバポレーターを用いて溶媒を留去すると黄色の粉末を得た。エタノールで再結晶することにより薄黄色の粉末4.94g(収率62%)を得た。以下に製造された有機ケイ素化合物の分析値を記す。

(1)元素分析 (C_8H_6Si) C:87.18% (理論値87.39%)、H:5.50% (理論値5.56%)。

(2) 1H -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ 7.25-7.80(m, 18H, ベンゼン環の水素)、4.62(q, 1H, Si-H)、0.54(d, 3H, CH_3)。

24

(3) ^{13}C -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ 132.0, 128.3, 123.0, 89.5, 86.0, -2.7。

132.0, 128.3, 123.0ppmはベンゼン環の炭素、89.5, 86.0ppmはエチニレン基の炭素、-2.7ppmはメチル基の炭素である。

(4) ^{29}Si -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ -60.8。

TGA分析では1000°Cでの重量残が62%であった。

[0107] 実施例4

構造式(47)で表される有機ケイ素化合物の製造例
ジクロロメチルシランのかわりにジクロロフェニルシラン3.54g(20.0mmol)を用いた以外は、実施例3と同様に反応を行った。薄黄色の粉末6.45g(収率70%)を得た。以下に製造された有機ケイ素化合物の分析値を記す。

(1)元素分析 ($C_{10}H_8Si$) C:88.41% (理論値88.65%)、H:5.11% (理論値5.25%)。

(2) 1H -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ 7.83-7.35(m, 23H, ベンゼン環の水素)、5.12(s, 1H, Si-H)。

(3) ^{13}C -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ 134.8, 132.1, 130.7, 129.9, 128.3, 123.0, 91.7, 88.0。

134.8, 132.1, 130.7, 129.9, 128.3, 123.0ppmはベンゼン環の炭素、91.7, 88.0ppmはエチニレン基の炭素である。

(4) ^{29}Si -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ -63.6。

TGA分析では1000°Cでの重量残が85%であった。

[0108] 実施例5

構造式(67)で表される有機ケイ素高分子化合物の製造例

まず有機マグネシウム試薬の合成について述べる。勿論本発明において用いられる有機マグネシウム試薬の合成方法は以下の方法に限定されるものではない。200mlの四口フラスコにフレーク状のマグネシウム金属0.61g(25.1mmol)を入れ、乾燥窒素でフラスコ内を置換した。水素化リチウムアルミニウムで乾燥し単蒸留したTHFの5mlを同フラスコ内に仕込み、沃素の薄片を一つ加えて攪拌しマグネシウムを活性化した。これにビス(4-プロモフェニル)アセチレン6.72g(20.0mmol)のTHF(100ml)溶液を室温でゆっくり(約1時間)滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で2時間反応させて構造式(30)で表される有機マグネシウム試薬を得た。

[0109] つぎに有機ケイ素化合物の合成について述べる。反応は上述の有機マグネシウム試薬の合成に引き続き行った。上述の有機マグネシウム試薬の入ったフラスコに、室温で攪拌しながら、ジクロロフェニルシラン3.54g(20.0mmol)のTHF(20ml)溶液を25分間かけて滴下し、さらに加熱しリフラックス状態で2時間反応させた。続いて後処理を行った。ま

ずフラスコを氷冷し、攪拌しながら反応液を10℃以下に保つようにゆっくりとメタノール1mlを滴下した。滴下後反応液を室温まで戻しながらさらに40分間攪拌した。再びフラスコを氷冷し、飽和塩化アンモニウム水溶液を約50ml加えて加水分解した。油相を分液ロートで分取し、硫酸ナトリウムを加えて一晩放置し乾燥させた。ガラスフィルターで溶液を濾過し乾燥剤を除いた。溶液からエバポレーターを用いて溶媒を留去すると粘稠なオイル状の粗生成物を得た。これを40mlのTHFに溶かし、メタノール中に分散し、沈澱させた。沈澱を濾過、乾燥して収量4.12g(収率73%)で目的の有機ケイ素高分子化合物を得た。有機ケイ素高分子化合物は淡黄色の固体で、GPCによる重量平均分子量は23,000、数平均分子量は7,400であった。以下に製造された有機ケイ素高分子化合物の分析値を記す。

- * (1)元素分析(C_8H_8Si) C:84.92%(理論値85.06%)、H:4.80%(理論値5.00%)。
 (2) 1H -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ 7.81-7.35(m, 13H, ベンゼン環の水素), 5.14(s, 1H, Si-H)。
 (3) ^{13}C -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ 134.5, 132.6, 130.1, 129.2, 128.8, 123.0, 94.7, 88.6。
 134.5, 132.6, 130.1, 129.2, 128.8, 123.0ppmはベンゼン環の炭素、94.7, 88.6ppmはエチニレン基の炭素である。
 10 (4) ^{29}Si -NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ -63.8。
 TGA分析では1000℃での重量残が92%であった。
 【0110】
 【発明の効果】本発明により分子内にC≡C結合とSi-H結合を有する、高度に耐熱性および耐燃焼性に優れた新規な化合物を提供できた。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 正義
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 東圧化学株式会社内